

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-252927

⑨ Int. Cl.

H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

A-7924-5E

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高容量電気二重層コンデンサ

⑮ 特 願 昭62-6075

⑯ 出 願 昭62(1987)1月16日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)1月17日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-6563

⑳ 発 明 者 森 本 剛 横浜市港南区日限山3-20-25
 ㉑ 発 明 者 平 塚 和 也 横浜市戸塚区弥生台72-7
 ㉒ 発 明 者 真 田 恭 宏 横浜市緑区中山町58-1
 ㉓ 発 明 者 有 賀 広 志 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
 ㉔ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ㉕ 出 願 人 エルナー株式会社 藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
 ㉖ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

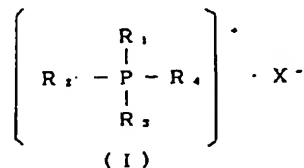
明 細 書

1. 発明の名称

高容量電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、電解液が、一般式(I)で表される第4級ホスホニウム塩を有機溶媒に溶解したものからなることを特徴とする電気二重層コンデンサ。



ただし、前記一般式(I)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、それぞれ水素原子(すべてがHであることはない)、または炭素数1~15のアルキル基もしくは炭素数6~15のアリール(aryl)基を示し、XはBF₄、PF₆、

ClO₄、AsF₆、SbF₆、AlCl₄、またはR₁SO₃(R₁は炭素数1~8のフルオロアルキル基)を示す。

(2) 第4級ホスホニウム塩が、少なくとも2種類の異なった種類のアルキル基またはアリール基がリン原子に結合している非対称型である特許請求の範囲第1項記載の高容量電気二重層コンデンサ。

(3) 第4級ホスホニウム塩が、同一種類のアルキル基またはアリール基がリン原子に結合している対称型である特許請求の範囲第1項記載の高容量電気二重層コンデンサ。

(4) アルキル基が、炭素数1~4を有する低級アルキル基である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の高容量電気二重層コンデンサ。

(5) アリール基が、ベンゼン核1~2個を有するものである特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の高容量電気二重層コンデンサ。

(6) Xが、R₁SO₃、ClO₄、またはBF₄である特許請求の範囲第1項記載の高容量電気

二重層コンデンサ。

(7) 有機溶媒がプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホランまたはこれらの混合物である特許請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の高容量電気二重層コンデンサ。

(8) 電解液中の溶質の濃度が、0.1～3.0 M/l である特許請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の高容量電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

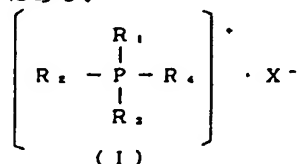
(産業上の利用分野)

本発明は、新規な電解液を使用した高容量および高耐電圧を有する電気二重層コンデンサに関する。

(従来の技術)

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサ(キャパシタ)、特にコイン型セル(ヨーロッパ特許134706号公報)は、小型大容量のコンデンサとして、メモリバックアップ電源として、近年急速に需要が伸びている。

る電解液であって有機溶媒中に、一般式(1)で表される第4級ホスホニウム塩の溶質を溶解して電解液およびかかる電解液を使用した電気二重層コンデンサにある。



ただし、前記一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ水素原子、または炭素数1～15のアルキル基もしくは炭素数6～15のアリール(aryl)基を示し、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、または $R_1SO_3^-$ (R_1 は炭素数1～8のフルオロアルキル基)を示す。

かかる本発明の電解液はそれ自体導電性が大きく、化学的安定性が大きいために耐久性が優れているばかりでなく、これを使用した電気二重層コンデンサは、耐酸化電位が高められるため、特に容量および耐電圧の点で従来のものより優れてお

る。従来電気二重層コンデンサ用の電解液の溶質としては、過塩素酸、6フッ化リン酸、ホウフッ酸あるいはトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等が提案されている(特開昭49-68254号、同50-44463号、同59-232409号各公報)。

しかしながら、これら公知の溶質を使用する場合には、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩を使用する場合も耐酸化電位が小さく、得られるコンデンサの耐電圧、容量値などの点で未だ満足できるものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、従来技術における上記問題点を解消しようとするものであり、耐電圧および容量に優れた電気二重層コンデンサの提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層コンデンサに使用され

り、特にその好ましい態様において容量で約30%、耐電圧で約15%向上したものとなる。

本発明においては、電解液の溶質として上記一般式(1)で表される第4級ホスホニウム塩を使用することが重要である。

上記電解質の一般式(1)で、〔 〕内はテトラアルキルホスホニウム又はテトラアリールホスホニウムを表す。ここで、リン原子に結合される4個のアルキル基又はアリール基は、同一のものからなる対称型のホスホニウム塩であってもよく、また少なくとも2個以上が異なるものからなる非対称型のホスホニウム塩であってもよい。アルキル基は、炭素数が好ましくは1～4の低級アルキル基が適当である。アリール基は、1～2個のベンゼン核を有するものが好ましく、特にフェニル基が好ましい。アルキル基とアリール基がリン原子に結合しているテトラアルキル、アリールホスホニウム塩であってもよい。

上記対称型第4級ホスホニウムとしては、好ましくはテトラメチルホスホニウム、テトラエチル

ホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウムなどが溶解性及び入手性の点から好ましい。

一方、非対称型第4級ホスホニウム塩における $R_1 \sim R_4$ の組合わせとしては、たとえばメチルトリエチル、ジメチルジエチル、エチルトリメチル、ジエチルジブチル、プロピルトリブチル、トリフェニルエチルなどの基があげられるがこれらに限定されるものではない。これらの中で、ジメチルジエチル、エチルトリメチル、ブチルトリフェニルなどの基が、溶媒に対する溶解性および利用可能性の面から特に好ましい。

さらに前記一般式(1)においてXとしては、4フッ化ホウ酸(BF_4)、6フッ化リン酸(PF_6)、過塩素酸(ClO_4)、6フッ化ヒ酸(AsF_6)、6フッ化アンチモン酸(SbF_6)、4塩化アルミン酸($AlCl_4$)、または R_1SO_3 (R_1 は炭素数1~8好ましくは1~4のフルオロアルキル基)が好適である。

み、上記の電解液を含浸または滴たし、これをケース中に密閉することによりコンデンサのユニットセルを得ることができる。

本発明で用いる分極性電極の材質については、特に限定されないが、電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ比表面積の大きな活性炭粉末あるいは活性炭繊維を使用するのが好ましい。

特に、活性炭粉末にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの結着剤を添加し、ロール成型してシート化し、さらに好ましくは一軸または二軸方向に延伸処理を施した電極は、単位体積当りの容量、強度および長期信頼性に優れているので好適に使用される。

多孔質セバレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄布等が好適に使用できる。

又、セバレータの厚みは50~200 μm 、望ましくは100~150 μm とするのが適当である。

本発明での電解液は、渦巻型構造、コイン型構造のいずれのタイプの電気二重層コンデンサにも

かかる溶質の電解液の濃度としては、0.1~3.0 M/l、特に0.5~1.5 M/lとすることが好ましい。該濃度が低すぎる場合には、内部抵抗の増大に伴い損失が増大し、一方、高すぎる場合には寒冷時における溶質の析出に伴う安定性の低下などの不都合を生ずるおそれがある。

本発明において、有機溶媒の種類は特に限定されることがなく、従来より公知ないしは周知のものが種々採用可能であり、電気化学的に安定な非水溶媒である炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホランあるいはニトロメタンの単独または混合物が好ましい。かかる溶媒は実質的に無水の状態で使用することが好ましい。

なかでも、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトンまたはスルホランの単独または混合物が好ましい。

本発明の電気二重層コンデンサの形状に合わせ加工形成せしめた電極間に多孔質セバレータを挟

使用できる。渦巻型(ヨーロッパ特許134706のFig.2)は、金属ネットの集電体と分極性電極と共にロール等によって圧延して分極性電極体として、これに本発明の電解液を含浸させた分極性電極体と上記セバレータとを交互に重ね、2枚の分極性電極体が対向した状態で渦巻状に巻きつけたものをケースに収納することにより構成される。

コイン型構造(ヨーロッパ特許134706のFig.4)は、上記電解液を含浸したセバレータと、このセバレータの両面に対接されたシート状の分極性電極と、これらの組み合わせ体を収納して底部で前記分極性電極の一方と電気接触する金属ケースと、この金属ケースに嵌められて前記分極性電極の他方と電気接触する金属ふたと、この金属ふたの周縁と前記金属ケースの開口縁との間に介在されて相互に絶縁するとともに、前記金属ケースの開口縁により一体にかしめられた封口体とを備えた構造を有する。金属ふたと分極性電極、金属ケースと分極性電極との電気的接触は、金属ネット又は導電性樹脂からなる適宜の集電体を通じてなされ

る。

本発明での電解液は、なかでも、コイン型構造を有する電気二重層コンデンサに特に適している。その理由はコイン型セルは、特に小型化が要求され、また持ち運びされる電気機器（時計、テレビ、VTR等）に使用されるために、所定体積あたりの容量が大きくでき、また亀裂や破壊に対して大きい機械的特性をもつ電極が要求されるためである。

実施例1～14

なお、以下の実施例および比較例において、試験装置は下記のようにして組み立てた。

まず、内面にねじ山を設けたニッケル製円筒形有底容器中に各々被試験電解液を含浸させた陰極側活性炭繊維（比表面積2000 m^2/g 、3.14 cm 、0.4 mm 厚）、ポリプロピレン繊維不織布製セパレータ（4.9 cm 、0.4 mm 厚）、陽極側活性炭繊維（3.14 cm 、2 mm 厚）を順次重ねて配置する。この際活性炭繊維はセパレータを挟んで完全に対向させた配置にする。

レータと活性炭繊維とを容器内にセットした後、1.8 Vで1時間定電圧充電を行う。その後、1 mAで定電流放電し、放電時の端子間電圧が0 Vに至るまでの時間を測定し、その値より容量を算出した。

分解電圧は、容量測定時と同様に試験コンデンサをセットした後、直流電圧を印加し、10分後の漏れ電流（LC）を測定し、印加時に対するLCの急激な立ち上がり点を電解液の分解電圧とした。

電解液の種類を変えて試験した結果を第1表に示す、なお、溶質の濃度はいずれの場合も1 M/ ℓ であり、また番号14は比較のために従来例を示したものである。

（実施例15～31、比較例1、2）

本発明の実施例および比較例に共通のものとして第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20 mm 、厚み2.0 mm ）を次のようにして作製した。まず、活性炭粉末（比表面積2000 m^2/g ）に10重量%のポリテトラフル

次に、この容器に内外両面にねじ山を設けたポリテトラフルオロエチレン製リングをねじ込み活性炭繊維およびセパレータの位置を固定する。

そして、白金リード線付白金網集電体（200メッシュ）を先端に付けたねじ付ポリテトラフルオロエチレン棒を前記リングの開口部にねじ込み、白金リード線とニッケル製容器内の導通をLCRメータ交流二端子法で確認することによりセットを完了する。なお、白金リード線は前記棒の中心に設けた穴を介して外部に引き出してある。

上記のように組み立てた試験装置を使用し、第1表に示される溶質と溶媒からなる種々の電解液を使用したコンデンサについて特性を評価した。第1表において、TEPはテトラエチルホスホニウム、TMPはテトラメチルホスホニウム、TPPはテトラフェニルホスホニウムを表す。

評価項目は容量および耐電圧の指標となる電解液の分解電圧であり、それぞれ以下の手順で測定した。

容量測定はまず所定の電解液を含浸させたセパ

化した。このようにして得られたシートを円板状に打ち抜いて分極性電極1および2（直径15 mm 、厚さ0.7 mm ）とし、この分極性電極1、2をポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータ3を介して互に対向させてステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を十分に含浸させた後、ポリプロピレン製バックリング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封口一体化した。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、第2表に示すようなホスホニウム塩を溶質とした種々の電解液を濃度1.0 M/ ℓ として用いた各セルについて、2.8 Vの電圧を印加したときの初期容量および内部抵抗を測定した後、引続いてこのセルに2.8 Vの電圧を印加しながら70℃で1000時間貯蔵した後の容量を測定し、初期容量からの容量劣化率（%）を算出した。これらの測定結果を第2表に示した。

第 1 表

なお、内部抵抗は、交流二端子法（周波数 1 KHz）によって測定した。

（本頁、以下余白）

No	電 解 液		コンデンサ特性	
	溶 質	溶 媒	容 量 (F/g)	分解電 圧 (V)
1	TEP CF_3SO_3	炭酸プロピレン	110.5	5.5
2	TEP BF_4	"	113.5	5.4
3	TEP PF_6	"	109.8	5.5
4	TEP ClO_4	"	109.0	5.4
5	TEP AsF_6	"	110.0	5.6
6	TEP SbF_6	"	110.5	5.6
7	TEP AlCl_4	"	108.0	5.5
8	TEP CF_3SO_3	γ-ブチロラク トン	105.0	5.4
9	TMP CF_3SO_3	"	104.2	5.4
10	TEP CF_3SO_3	炭酸プロピレン と γ-ブチロラク トン (7:3)	109.5	5.5
11	TEP BF_4	"	112.4	5.5
12	TEP ClO_4	"	109.4	5.5
13	TBP SbF_6	"	110.5	5.5
14	LiBF_4	炭酸プロピレン	85.0	4.8

第 2 表

項目 No	電 解 質	溶 媒	コンデンサの特性		
			初期 容量	容量劣化 率 (%)	内部抵抗 (Ω)
実 施 例	15 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	プロピレンカーボネート	2.49	2.9	4.7
	16 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{PF}_6$	"	2.52	4.9	6.2
	17 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{ClO}_4$	"	2.39	5.2	6.1
	18 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{AsF}_6$	"	2.35	3.2	8.0
	19 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{SbF}_6$	"	2.36	3.5	7.8
	20 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{AlCl}_4$	"	2.32	4.2	6.5
	21 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$	"	2.47	3.1	4.5
	22 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	"	2.52	3.2	5.1
	23 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	"	2.43	4.8	6.2
	24 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \cdot \text{BF}_4$	"	2.35	5.3	7.2
	25 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	スルホラン	2.25	0.8	11.2
	26 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	プロピレンカーボネート	2.53	3.2	4.5
	27 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	"	2.40	4.4	5.7
	28 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	"	2.42	3.1	5.3
	29 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{PF}_6$	"	2.47	2.9	4.4
比 較 例	30 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{PF}_6$	"	2.42	2.7	5.2
	31 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} \cdot \text{BF}_4$	スルホラン	2.13	0.8	10.9
	1 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	プロピレンカーボネート	2.20	32.5	9.9
	2 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$	スルホラン	2.05	5.8	18.5

（発明の効果）

以上説明したように本発明によれば、内部抵抗が低く、高温条件下での容量劣化率が低い長期信頼性に優れた電気二重層コンデンサが得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

- 1、2 ……分極性電極、
- 3 ……セパレータ、
- 4 ……キャップ、
- 5 ……缶、
- 6 ……パッキング。

特 許 出 願 人 旭 硝 子 株 式 会 社

代理人 梅 村 繁



第 1 図

